

特許公報 (B2) 昭58-57361

Int.Cl.³
C 01 B 3/26
C 10 G 11/02
B 01 J 23/46

識別記号 序内整理番号
7918-4G
2104-4H
7624-4G

2000年12月20日
発明の数 1

〔全6頁〕

1

2

炭化水素の部分酸化方法

審 判 昭57-18864
特 願 昭49-108974
出 願 昭49(1974)9月20日
公 開 昭51-35691
④昭51(1976)3月26日

發明者 藤谷 義保
名古屋市緑区鳴海町字篠ノ風3番
地の99
發明者 村木 秀昭
名古屋市昭和区天白町植田東屋敷
21番地の3
出願人 株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長敵字
横道41番地の1
代理人 弁理士 高橋 祥泰 外2名
引用文献
特開 昭50-126005 (JP, A)

特許請求の範囲

1 炭化水素に、空気、空気と酸素又は空気と水蒸気を作用させて、水素および一酸化炭素を生成させるための炭化水素の部分酸化方法において、担体に対して0.005ないし1重量%のロジウムを担持させたロジウム触媒を用い、反応温度690ないし900°C、液状炭化水素空間速度0.5ないし2.5／時において反応させることを特徴とする炭化水素の部分酸化方法。

発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素を部分酸化して、水素および一酸化炭素に転化するための方法に関する。

ナフサ、ガソリン、重油等の炭化水素を部分的に酸化して、これらを水素および一酸化炭素に転化させることは、炭化水素の部分酸化法(部分燃焼法)として知られている。しかして、該方法により製造された水素、一酸化炭素は、アンモニア

合成、メタノール合成、オキソ法合成等の原料ガス、都市ガス、あるいは自動車等の内燃機関用燃料などに使用される。

炭化水素の部分酸化は、炭化水素と空気または酸素とを高温で反応させることにより行なうものである。

しかし、この部分酸化に使用する触媒としては、従来主としてニッケル、コバルトが用いられている。しかしながら、これら従来の触媒は、これを部分酸化に供する場合には、触媒上に炭素が析出すること、および触媒成分たるニッケル、コバルトと、これらを担持するアルミナ等の担体とが反応してスピネルを形成すること等により、その使用中に短期間で触媒活性が低下してしまう。

本発明は、かかる問題点を克服して、ロジウム触媒を用いると共に、特定の反応条件下における、優れた部分酸化方法を提供しようとするものである。

即ち、本発明は、炭化水素に、空気、空気と酸素又は空気と水蒸気を作用させて、水素および一酸化炭素を生成させるための炭化水素の部分酸化方法において、担体に対して0.005ないし1重量%のロジウムを担持させたロジウム触媒を用い、反応温度690ないし900°C、液状炭化水素空間速度0.5ないし2.5／時において反応させることを特徴とする炭化水素の部分酸化方法にある。

しかし、本発明によれば水素および一酸化炭素を高能率で製造することができる。また、触媒上への前記炭素の析出、触媒成分のスピネル化が起らないので、高い転化率を長期間に渡り維持することができる部分酸化方法を提供することができる。また、極めて高い空間速度においても高い転化率を得ることができ、高能率の部分酸化を行なうことができる。

本発明の触媒は、ロジウムを触媒成分とするものであり、このロジウムは金属状態であつても酸化物の状態であつても、同様の活性を示す。しか

してこの触媒成分は、例えば金属ロジウムの状態で金網状構造とするなどロジウム単独で触媒を構成することもできる。また、触媒成分が高活性であること、および高価格であること等を考慮して、一般の触媒と同様に粒状、ハニカム状の担体に担持させることが好ましい。担体に担持させる場合担体としてはマーアルミナ、アルミニウム、アルミニウムマグネシア、アルミニウムなどを用いる。また、担体に対する担持量は、金属ロジウムとして0.005ないし1.0重量%とする。0.005%未満では触媒活性が低く、部分酸化に高温を要して触媒に炭素が析出する恐れがある。また、1.0%より多くしてもそれ以上担持させてもそれに見合うだけの活性が得られない。

しかして本発明にかかる触媒を用いて炭化水素の部分酸化を行なうに当つては、主原料たる炭化水素を気体せとなし、これに酸化剤として空気を混合し、該混合気体を高温に保持した触媒層に送入する。これにより、炭化水素は空気中の酸素によつて部分酸化され、大部分の水素と一酸化炭素および少量のメタンに転化する。上記炭化水素としては、ナフサ、ガソリン、軽油、灯油、プロパン等が挙げられる。また、部分酸化時の触媒層の温度（転化温度）は690°Cないし900°Cとする。690°C未満では、炭化水素の水素、一酸化炭素への転化が十分でなく、80%以上の収率を得難い。また900°Cよりも高温では炭化水素が熱分解を起こし、エチレンやアセチレンを生成して、目的とする水素、一酸化炭素への転化が悪くなる。

炭化水素に対する空気の混入比は、空気過剰率で0.34ないし0.51とすることが好ましく、0.34未満では部分酸化が十分に行なわれず、また0.51よりも大きい場合には目的とする水素、一酸化炭素の収率が低下する。ここに「空気過剰率」とは、当該炭化水素を完全燃焼させるに必要な空気量に対する送入空気量の割合をいう。

部分酸化時の空間速度は「LHSV」表示で、0.5ないし2.5(1/h)とすることが好ましい。0.5未満では、転化速度が小さく実用的でない。2.5よりも大きい場合は部分酸化反応が不完全となり、収率が低下する恐れがある。上記の「LHSV」とは、単位容量(cc)の触媒層を1時間当たりに通過する炭化水素の液状換算容量(cc)をいう。

なお、酸化剤としては経済上空気を用いるのが好ましいが、空気の酸素を混入させて酸素量の多い酸化剤としてもできる。また、空気の水蒸気を混合したガスを酸化剤としてもできる。この場合、水蒸気は触媒層中で分解した分子中の水素は水素ガスを生成し、一方酸素は炭化水素の酸化剤として働く。また、水蒸気は触媒層の温度が異常高温となつたときの冷却剤としても有効である。水蒸気の添加率は、水に換算した容積比で液状炭化水素に対して0.5以下が好ましい。水蒸気添加の場合、水蒸気の量を増加すれば、部分酸化により取得される水素量は増加する。一方、一酸化炭素の取得量は、水蒸気の混入によつても全く変化しない。空気と共に水蒸気を添加して部分酸化を行なう場合の触媒温度、空気過剰率、LHSVは、上記の空気のみを用いる場合と同様の条件とすることが好ましい。

以下に本発明にかかる実施例を示す。

実施例 1

本発明にかかるロジウム触媒を使用し、炭化水素としてガソリンを空気により部分酸化を行なつた。また、比較のために従来触媒としてのニッケル触媒、コバルト触媒を用いて、上記酸化を行なつた。

即ち、3種類の濃度の塩化ロジウム水溶液100ccに、球状の触媒担体用マーアルミナ(直径約3mm、表面積140m²/g、充填密度0.729/g/cc)を同容積、1時間投漬し、その後水溶液より取り出し、110°Cで20時間乾燥後800°Cで3時間焼成し、3種類の本発明にかかるロジウム触媒を調整した。

このロジウム触媒を、内径約3.0mmの石英製管状転化器内に充填し、触媒層を600°Cに加熱し、該触媒層に市販のガソリン(平均組成C₇H_{16.3})と空気との混合ガスを送入し、部分酸化を行ない、転化ガスの組成を測定した。ここに、ガソリンは約2.50%において予めガス化しておき、これを空気と混合した。また空気過剰率は0.41(空燃比6.0)、LHSVは2(1/h)とした。部分酸化時の触媒層の温度(転化温度)は約700°Cに保持した。なお、上記「空燃比」とは送入ガソリン量(重量)に対する送入空気量(重量)の割合をいう。空気過剰率は、空燃比を理論空燃比(本例のガソリンでは1.47)で除した値で算出され

る。

触媒のロジウム担持量および部分酸化の結果を第1表に示す。

また、同表には従来触媒としてのニッケル触媒、コバルト触媒を用いて同様に部分酸化を行なつた。5

場合の結果も示した。ここに触媒は硝酸ニッケルまたは硝酸コバルトを2.5重量%溶解しているを溶液を用い、前記ロジウム触媒の場合と同様の条件で浸漬、乾燥、焼成することによって調整した。

第1表

触媒 名	触媒 成分	担持量 (wt%)	転化ガス組成(%)					変化率 (%)	
			H ₂	CO	CH ₄	N ₂	その他		
1	R h	0.05	16.5	18.3	5	5.4	9.7	100	本 發 明
2	"	0.12	19.0	21.0	14	5.1	7.6	100	
3	"	0.2	19.5	22.0	10	5.0	7.5	100	
C ₁	Ni	7	16.0	12.2	1.8	6.3	13.0	90	比 較 例
C ₂	Co	7	7.0	8.3	1.2	6.7	16.5	80	

第1表においてR hはロジウム、Niはニッケル、Coはコバルト、H₂は水素、COは一酸化炭素、CH₄はメタン、N₂は窒素、「その他」はエチレン、エタン等のC₂系のガス、二酸化炭素および水蒸気をいう。また、「変化率」とはガソリンがそれ以外のものに変化した割合を示す。

次に、上記第1表に示した水素、一酸化炭素、メタンについて、原料とした液状ガソリンの単位容量(cc)当たり生成したこれらのガス生成量(ℓ)を示すと第2表のようである。これらの容量は20℃における値である。

また、第2表には水素および一酸化炭素の収率を示す。ここに「収率」とは、ガソリンが完全に水素および一酸化炭素に転化された場合の生成量(理論生成量)に対する、実生成量の割合をいう。30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 984

至 0.41 (空燃比 6.0)、触媒予熱温度 50.0°C と曲線 2 の条件では、触媒温度は 70.0°C であり、このときの水素生成量は 0.76 cc である。なお、この条件下における收率は 0.76 × 1.00 / (0.93 - 0.8) % である。

第 1 図、第 2 図より知られるごとく、低い空気過剰率の範囲にわたって、高いガス生成量、すなわち高い收率を示していることが分かる。また水とガソリンの混合ガスで取得するには、触媒温度がガソリン cc 以上で、空気過剰率は約 0.34 ないし 0.51 であることを要することが分かる。同時に、一酸化炭素においても、8.0% 以上の收率 (1.2 × 0.8 = 0.96) ガソリン cc 以上) を得るには、上記と同様の条件を要することが分かる。

実施例 3

実施例 2 と同様の本発明にかかる触媒、ガソリンを用い、空気過剰率を 0.41 (空燃比 6.0)、触媒温度を 72.5°C とし、LHSV を変化させた場合における水素、一酸化炭素、メタンの生成量を測定した。

その結果を第 3 図に、横軸に LHSV (1/時) を、縦軸に生成ガス量 (l/g ガソリン cc) をとつて示す。同図において曲線 4, 5 および 6 はそれ

ぞれ水素、一酸化炭素およびメタンの各値を示す。第 3 図より知られるごとく広範囲の LHSV において、水素は 9.7%、一酸化炭素は 9.5% といふほぼ一定した高い收率を達成しうることが分かる。

またこのような高收率は LHSV 2.0 においても可能であり、かかる大きい LHSV においても高收率が得られることは、生産速度が極めて大きいことを示し、本発明に方法の優秀性を示すものである。因みに LHSV 2.0 は、これを空気とガソリンの混合ガスについての空間速度で示すと 7.50.0 (1/時) という高い値である。

また、副生物たるメタンは LHSV の広範囲変化に対しても極く少量しか生成していないことが分かる。

実施例 4

実施例 2 と同様の本発明にかかる触媒、ガソリンを用い、ガソリンと空気との混合ガスにさらに水蒸気を混入して、部分酸化を行なつた。ここに触媒温度は 70.0°C または 80.0°C、LHSV は

2.1 (1/時) とした。水蒸気の混入は、まず空気過剰率を 0.41 (空燃比 6.0) とし、空気の量を漸次減少していく、空気の減ることによって減少した混合ガス中の酸素の量を水蒸気中の酸素で補うように行なつた。例えば、空気過剰率を 0.1、空燃比 1.4 と設定させた場合、さもなくば水蒸気量は、水に換算して、0.22 cc たりしなのである。

部分酸化の結果を、第 4 図に横軸に水蒸気添加率 (液せきガソリン 1cc 当りに添加した水の量 (cc)) を、縦軸に生成ガス量 (l/g ガソリン cc) をとつて、触媒温度 70.0°C、80.0°C について直線 7, 8 により示す。また直線 9 は追加した水蒸気および炭化水素中の水蒸気が全て水素ガスとして生成した場合の水素の理論生成量を示す。

なお、上記場合、セイリットの量は 2.0% における値を示す。

また、上記部分酸化において一酸化炭素の生成量は水蒸気添加率、触媒温度には全く関係なく、1.00 ないし 1.03 l/g ガソリン cc で、その收率は 8.3 ないし 8.7% であつた。

第 4 図より知られるごとく、水蒸気の添加によって高い水素生成率を得ることができ、また水蒸気の添加によって水素の收率を増加させうることが分かる。水蒸気を添加した場合と無添加の場合とを比較する。また、触媒温度を 80.0°C とすれば 9.3% という高い收率で水素を得ることができ、7.0.0 においては水蒸気添加率の増加と共に收率は減少するが、水蒸気添加率 0.4 において收率約 8.0% で水素を得ることができる。さらに水蒸気添加率 3.5 においては、水蒸気無添加の場合に比して、8.0.0 では約 1.5%, 7.0.0 では約 2.5% の水素收率の増加を見ることができる。

一、一酸化炭素の收率は水蒸気添加率に関係なく、約 8.5% といふ高い値を得ることができる。

実施例 5

炭化水素としてナフサを使用し、他は実施例 1 と同様の条件下で、本発明にかかるロジウム触媒 (担持量 0.12%) を用いた部分酸化を行なつた。ここにナフサは、平均組成が $C_7H_{14.4}$ 、密度が 0.68 g/cm³ オクタン価が 60.0、蒸気圧 0.69 kg/cm² (20°C) のものを用いた。

その結果、收率は水素が 9.6%、一酸化炭素が 9.5% で、またナフサの変化率は 1.00% であつ

た。

実施例 6

担体としてジルコニア製の柱状粒子（直角約3mm、長さ3mm、表面積5.0m²/g、充填密度1.9g/cc）を用い、実施例1と同様にしてロジウム担持量が0.05%の本発明にかかる触媒を調整した。

次いで、実施例1と同様のガソリンについて、空気過剰率0.41（空燃比6.0）、LHSV2、触媒温度72.5℃の条件下で部分酸化を行なつた。

その結果、水素は9.8%、一酸化炭素は8.5%の收率で取得することができた。

実施例 7

α ・アルミナーマンシア製のハニカム状担体を用い、実施例1と同様にしてロジウム担持量0.1%の本発明にかかる触媒を調整した。ここに担体は吸水率4.0%のもので、ハニカム構造は一片か1.5mmの正方形の孔を有し、その壁厚みは約0.4mmであった。なお、ロジウム担持に当つては、

ハニカム構造体への均一担持のために、塩化ロジウムのアルコール溶液を用いた。

次いで、触媒温度が82.0℃である外は実施例6と同様の条件で部分酸化を行なつた。

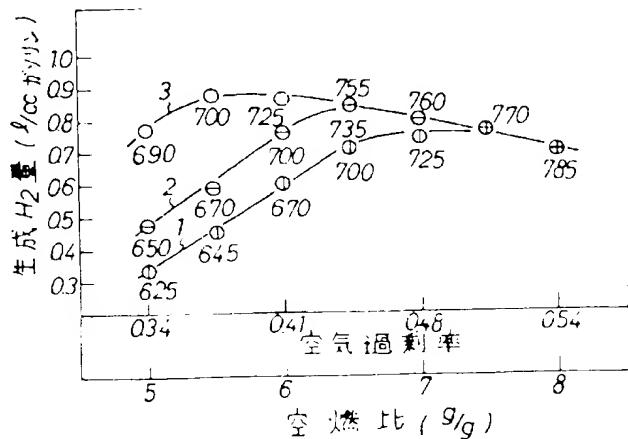
その結果、水素は9.8%、一酸化炭素は9.8%の收率で取得することができた。

図面の簡単な説明

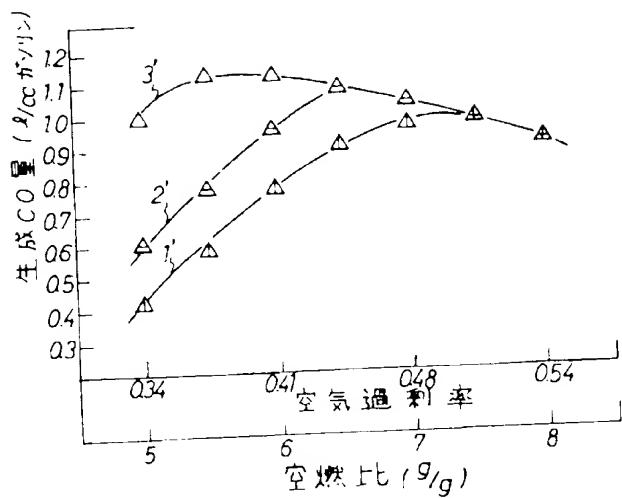
図は本発明の実施例を示し、第1図および第2図は第2実施例における空気過剰率に対する水素または一酸化炭素の生成量、第3図は第3実施例におけるLHSV（液初炭化水素空間速度）に対する生成ガス量、第4図は第4実施例における水蒸気添加率に対する生成水素量の各関係を示す線図である。

1, 1' …… 40.0℃, 2, 2' …… 50.0℃,
3, 3' …… 60.0℃, 4, 5および6 …… 水素、
一酸化炭素およびメタン, 7 …… 70.0℃, 8 …… 80.0℃, T …… 理論生成量。

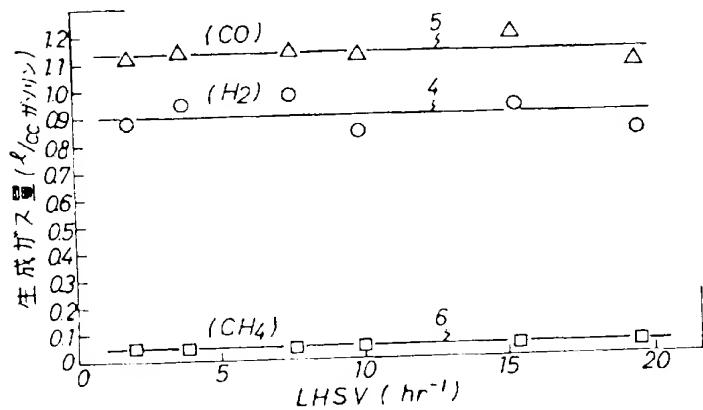
第1図



第2図



第3図



第4図

